



TITLE:

Systematic Studies on Novel Polymeric Nanocomposites Embedded with a Well-Defined Fine Network( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Shimizu, Yoshihiko

---

CITATION:

Shimizu, Yoshihiko. Systematic Studies on Novel Polymeric Nanocomposites Embedded with a Well-Defined Fine Network. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21795>

RIGHT:

許諾条件により本文は2020-03-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	清水 吉彦
論文題目	Systematic Studies on Novel Polymeric Nanocomposites Embedded with a Well-Defined Fine Network（精密微細ネットワークが組み込まれた新規ポリマー系ナノ複合材料に関する系統的研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、精密微細ネットワークとしてバクテリアセルロース（BC）ゲルとエポキシ系ポリマーモノリスに着目し、これらが埋め込まれた複合材料について、拡張性の高い作製手法を確立するとともに、ネットワーク濃度、形態やマトリックス種などの構造因子を変化させたときの力学・機能特性の系統的評価・理解とその機能材料応用を企図するもので、序論と7章から構成されている。</p> <p>第1章は序論で、研究目的とその背景および本論文の概要がまとめられている。</p> <p>第2章では、段階的溶媒置換法によるBCネットワーク補強樹脂複合材料の創製に成功している。鍵は、ネットワーク構造を維持したままBCゲル内包水のモノマー置換を達成したことであり、得られた複合材料の共焦点レーザスキャン顕微鏡（CLSM）観察より、BCナノファイバーネットワーク構造が制御されて埋め込まれていることを実証している。本手法は、BC強化複合材料の汎用的作製手法となった。ナノインデントによる微小変形評価より、BCの弾性率から予測される高い力学特性を発現すること、BCナノファイバーネットワークは架橋点間の伸び（圧縮）変形が支配的であることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、前章で確立した手法を応用し、エラストマーをマトリックスとする複合材料の作製に成功している。CLSM観察により、BCナノファイバーネットワーク構造が精密に維持されていること、引張試験により、大変形に対してセルロースの結晶弾性率から予測される破断強度とひずみ硬化係数を発現することを明らかにしている。BCナノファイバーネットワークの架橋点すべりを伴う高度な伸長配向とひずみ硬化により、BCナノファイバーの力学的に優れたポテンシャルを高度に引き出したことは特筆に値する。</p> <p>第4章では、上記手法を応用して、側鎖を高密度に制御したボトルブラシ型ポリマーの自己架橋ネットワークをBCゲル内に構築（固定化）している。この複合ゲルは、マクロ摩擦評価において、ボトルブラシゲル特性に由来して摩擦係数として<math>10^{-4}</math>のオーダーの極めて低い摩擦特性を発現するとともに、BCナノファイバーネットワークにより力学的に補強（高強度化）されていることを明らかにしている。動的粘弾性測定により、その弾性率はBCナノファイバーネットワークに由来し、ストライベック線図におけるショルダー（耐衝撃緩和層としての役割）の出現はゲルの凝着力と弾性率に由来することを明らかにした。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	清水 吉彦
<p>第 5 章では、前述の各種複合材料について、微小変形における力学特性（特に、弾性率の観点から）を評価することにより、BC ナノファイバーネットワークの変形挙動と複合材料の力学特性の関係を体系化している。BC ナノファイバーネットワークは、分率に対しべき乗に比例して弾性率が増大し、その弾性率が BC の弾性率から予測されること、マトリックス特性により変形挙動が「曲げ」から「伸び」に変化することで優れた力学特性を発現することを明らかにしている。これらの結果は、複合材料の高性能・高機能化に向けた微細ネットワークの設計指針を与えるものである。</p> <p>第 6 章では、ポリマーモノリスのトライボロジー特性の理解とソフトトライボマテリアルへの応用を志向し、ディップコート溶液への揮発性溶媒とシリカの添加により、基板上に超薄かつ均一なポリマーモノリスを作製する手法を確立している。走査型電子顕微鏡観察により、薄膜内部での共連続構造形成に加えて、スキン層形成が効果的に抑制されていることを明らかにしている。潤滑液を含浸したポリマーモノリス薄膜の混合潤滑領域における摩擦係数は、粘度、せん断速度、荷重に加えて、ポリマーモノリスの膜厚と細孔径の関数で表され、膜厚と細孔径が小さく、荷重が大きいほど、その値が小さくなることを見出している。この結果は、潤滑液含浸ポリマーモノリス薄膜の力学特性、変形特性、細孔内潤滑液の流れ、すべり面における潤滑膜形成の効果として整理・理解された。</p> <p>第 7 章では、光干渉法を用いて、潤滑液含浸薄膜ポリマーモノリスの摺動状態の可視化に成功している。ポリマーモノリスは、すべり速度の増大によりソフト EHL 理論の予測従い油膜厚が増大するとともに、表面粗さに伴う摺動面の接触を抑制し、弾性流体潤滑域が拡大することを明らかにしている。貧潤滑条件において、通常の摺動部材では摺動面の液切れにより油膜厚が減少、摩擦係数が増大するのに対して、ポリマーモノリスでは圧縮変形による潤滑液の染み出しが起こり、優れた摩擦特性を発現しうることを実証している。</p> <p>第 7 章では、上記手法を機械摺動部材に応用し、薄膜ポリマーモノリスをコーティングした軸受の作製と優れたトライボロジー特性の発現に成功し、ソフトトライボマテリアルの応用への可能性を示している。特筆すべきは、条痕加工母材のモノリスコーティングにより、効率的な母材金属の「なじみ」の進行（安定化、短時間化等）が確認されたことであり、実用機能としても有用な軸受設計に繋がると期待される。</p> <p>最後に、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、精密微細ネットワークとしてバクテリアセルロース (BC) ゲルとエポキシ系ポリマーモノリスに着目し、これらが埋め込まれた複合材料を対象として、拡張性の高い作製手法の確立とともに、その力学・機能特性の系統的評価・理解と機能材料応用に関する研究をまとめたもので、得られた成果は以下の通りである。

BC ナノファイバーネットワーク構造を対象として、段階的溶媒置換法と置換モノマーの後重合により、元来の精密ネットワーク構造を維持したまま各種マトリクス材料 (樹脂、エラストマー、ボトルブラシゲル) との複合化 (埋め込み) を達成している。物性・機能評価の結果、樹脂系ではナノファイバーが本来有する優れた力学特性を、エラストマー系では歪み硬化現象を、ゲル系では優れた潤滑性能を引き出すことに成功し、マトリクス材料特性が異なる場合のナノファイバーネットワークの変形モードと役割について総合的に考察するなど、高性能・高機能複合材料の創製に向けた設計指針を与えた。

また、エポキシ系モノリスネットワーク構造を対象として、特には潤滑油含浸系における潤滑特性の基礎的解明に取り組み、薄膜コーティング技術の確立、光干渉同時計測法による潤滑機構解明、優れた貧潤滑特性の実証などに成功している。さらに、これらの基礎的知見をもとに、自動車エンジン主軸受への応用を検討し、母材金属軸受の条痕加工を併用した潤滑性能の改善に加えて、実用的に重要な「母材金属のなじみ」特性の向上を見出している。省エネ・低環境負荷にも貢献する技術と期待される。

以上、本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。